

⑤1

Int. Cl.:

C 07 c  
A 01 n, 9/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 12 o, 17/03  
45 1, 9/12

⑩

# Offenlegungsschrift 1930 540

⑪

Aktenzeichen: P 19 30 540.9

⑫

Anmeldetag: 16. Juni 1969

⑬

Offenlegungstag: 8. Januar 1970

Ausstellungsriorität: —

⑯

Unionspriorität

⑰

Datum: 18. 6. 68 12. 10. 68 2. 11. 68 5. 11. 68 18. 11. 68 9. 12. 68

⑯

Land: Japan

⑯

Aktenzeichen: 41588-68 73914-68 79655-68 80379-68 83999-68 89523-68

⑯

Bezeichnung: Thioureidobenzole und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑯

Zusatz zu: —

⑯

Ausscheidung aus: —

⑯

Anmelder: Nippon Soda Company Ltd., Tokio

⑯

Vertreter: Wuesthoff, Dr.-Ing. F.; Puls, Dipl.-Ing. G.; von Pechmann, Dr. E.; Behrens, Dr.-Ing. D.; Patentanwälte, 8000 München

⑯

Als Erfinder benannt: Noguchi, Teruhisa, Fujisawa; Yasuda, Yasushi; Asada, Mitsuo; Hashimoto, Sho; Hiratsuka; Kanagawa; Kato; Kimpei, Tokio; Miyazaki, Koshin, Takaoka; Kano, Saburo; Toyama; Toyama (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DP 1930 540

⑩ 12. 69 909 882/1754

24/120

BEST AVAILABLE COPY

DR. ING. F. WUESTHOFF  
DIPL. ING. G. PULS  
DR. E. v. PECHMANN  
DR. ING. D. BEHRENS  
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 90  
SCHWEIGERSTRASSE 2  
TELEFON 220631  
TELEGRAMMADRESSE:  
PROTECTPATENT MÜNCHEN

1930540

1A-36 476

B e s c h r e i b u n g  
zur Patentanmeldung der

NIPPON SODA COMPANY, LIMITED, No. 4, 2-Chome,  
Ohtemachi, Chiyoda-Ku, Tokyo / JAPAN

betreffend:

"Thioureidobenzole und Verfahren zu ihrer Herstellung"

-.-.-

Die Erfindung betrifft neuartige substituierte Thio-ureidobenzole und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Außerdem betrifft die Erfindung Fungicide und Acaricide mit einem Gehalt an einer oder mehreren der erfindungsgemäßen Verbindungen als Wirkstoffe.

Mit den Fortschritten der Agricultur-Chemie in den letzten Jahren wurden auch eine größere Anzahl Fungicide entwickelt und hierdurch hat sich die Anzahl an Krankheiten, die bisher als unbeeinflußbar galten, allmählich verringert. Allerdings bleiben einige Krankheiten aufgrund des Fehlens von geeigneten Fungiciden übrig und verursachen Jahr für

1930540

1A-36 476

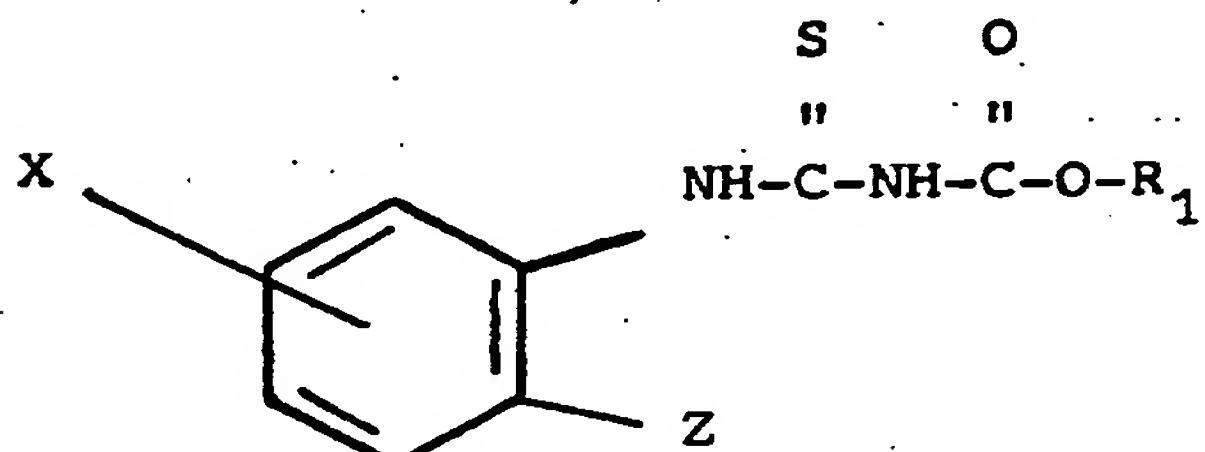
- 2 -

Jahr schwere Schäden an Pflanzen, so daß die Entwicklung von wirkungsvollen Fungiciden immer noch höchst wünschenswert ist.

Außerdem verursachen auch Milben einen großen Schaden an Pflanzen und einige Milbenarten sind gegen das Acaricid, das fortgesetzt gegen sie angewendet wurde, resistent geworden. Zur Bekämpfung dieser Milben ist die Entwicklung von wirkungsvollen Acariciden besonders wünschenswert.

Überraschenderweise zeigte es sich, daß die Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel bei Pflanzen einen völligen Schutz oder doch einen starken Rückgang der Schäden, die sowohl auf Fungi wie auf Milben zurückzuführen sind, gewährleistet, wobei die Mittel in geringer Menge anzuwenden sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können dargestellt werden durch folgende allgemeine Formel:



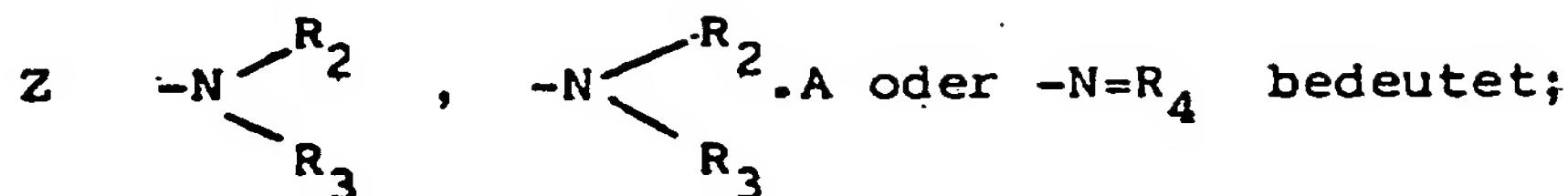
worin X für Wasserstoff, Chlor, eine Nitro- oder eine

909882/1754

- 3 -

- 3 -

Methylgruppe steht;



$\text{R}_1$  ein Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist;

$\text{R}_2$  für Wasserstoff oder <sup>die</sup> Methylgruppe steht;

$\text{R}_3$  für Wasserstoff, Methyl, Formyl, Alkylcarbonyl mit 2 oder 3 C-Atomen, Cyclopropylcarbonyl, Benzoyl, Alkyloxycarbonyl mit 2 oder 3 C-Atomen, Alkylamino-carbonyl mit 4 oder 5 C-Atomen, Thioformyl, Amino-thiocarbonyl, das gegebenenfalls mit einem Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen substituiert ist, 3,3-Dimethylureidocarbonyl, oder 3,3-Dimethylthioureidocarbonyl steht;

$\text{R}_4$  Benzal bedeutet, das gegebenenfalls durch ein Chloratom, eine Nitro- oder eine Methoxygruppe substituiert sein kann; und

A eine anorganische oder eine organische Säure ist.

Die überlegene fungicide und acaricide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen wirkt sich beispielsweise gegenüber folgenden Organismen aus, ohne darauf beschränkt zu sein: *Botrytis cinerea*, *Cercospora beticola*, *Cladosporium fulvum*, *Colletotrichum lagenarium*, *Corynespora melongenae*, *Elsinoe fawcetti*, *Glomerella cingulata*, *Helminthosporium signoideum*, *Mycosphaerella pomi*,

- 4 -

909882/1754

- 4 -

Pellicularia sasaki, Penicillium spp., Phaeoisariopsis vitis, Piricularia oryzae, Podosphaera leucotricha, Pseudoperonospora humuli, Sclerotinia cinerea, Sclerotinia sclerotiorum, Sphaerotheca fuliginea, Sphaerotheca humuli, Venturia inaequalis.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind ferner äußerst wirksam gegen Milben und ihre Eier, beispielsweise gegen Panonychus citri, Panonychus ulmi, Tetranychus desertorum, Tetranychus urticae.

Von besonderem Vorteil ist, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine sehr geringe Toxizität gegenüber Säugetieren haben. So betragen beispielsweise die akuten oralen Toxizitätswerte (LD-50) für Mäuse von 2-(3-Methoxycarbonyl-2-thioureido)-anilin (Verbindung 1), 2-(3-Methoxycarbonyl-2-thioureido)-anilin-Hydrochlorid, 2-(3-Methoxycarbonyl-2-thioureido)-anilin-Oxalat (Verbindung 8), 2-(3-Äthoxycarbonyl-2-thioureido)-anilin-p-toluol-Sulfonsäure (Verbindung 12), 1-Acetamido-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol (Verbindung 18) und 1-Äthoxycarbonamido-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol (Verbindung 22) mehr als 500 mg/kg, mehr als 500 mg/kg, 297 mg/kg, 500 mg/kg oder mehr als 500 mg/kg bzw. mehr als 500 mg/kg.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können hergestellt werden mit Hilfe der folgenden Reaktionen, worin X, Z, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und A dieselbe Bedeutung wie oben haben:

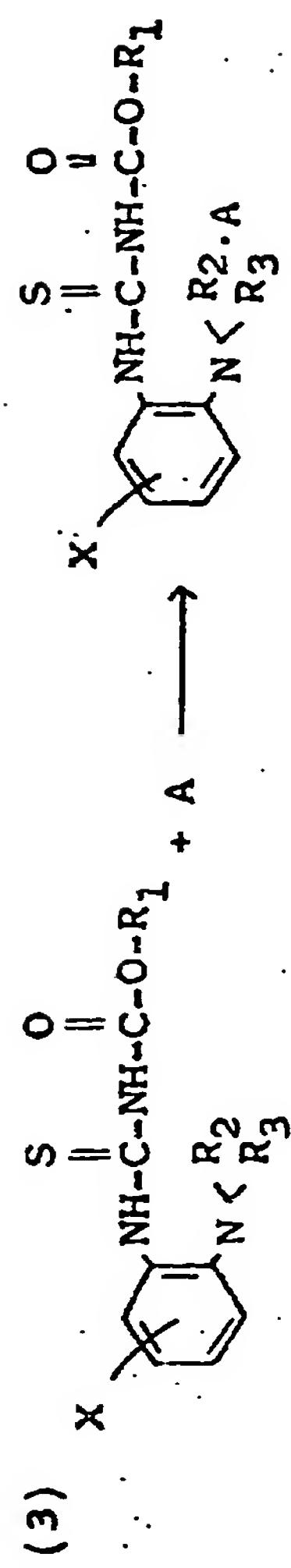
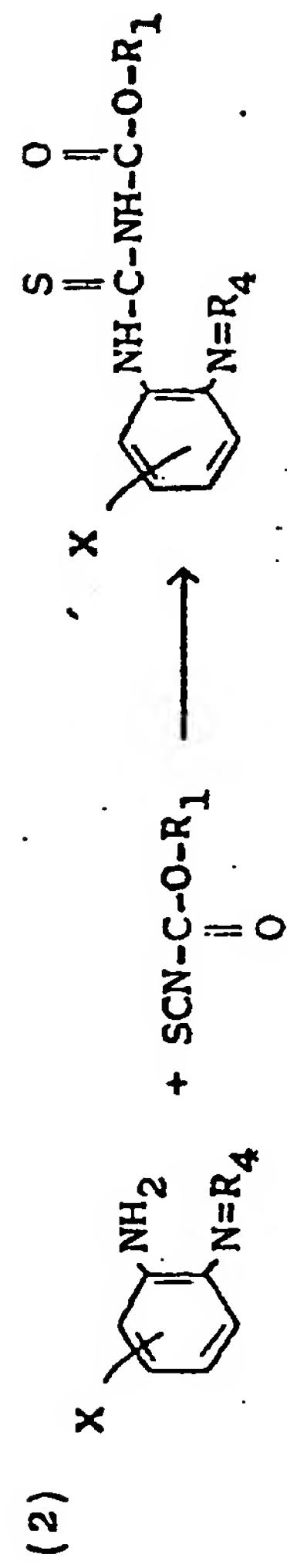
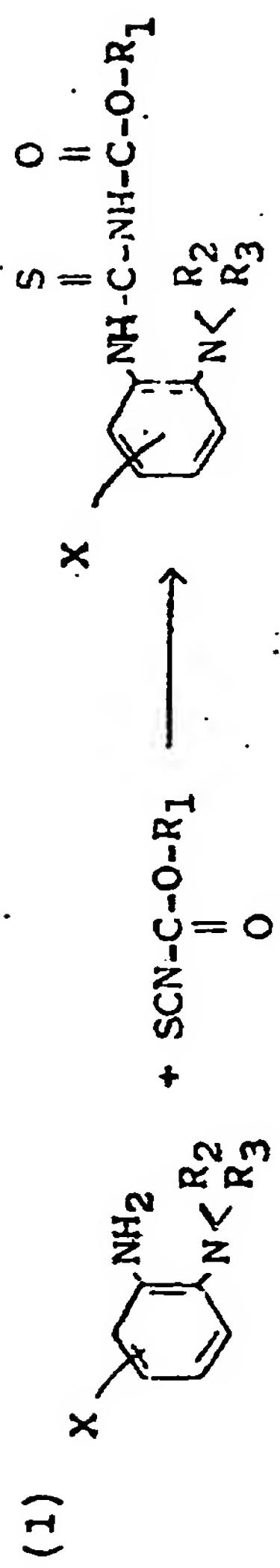
- 5 -

909882/1754

1930540

1A-36 476

- 5 -



- 6 -

909882/1754

1930540

1A-36 476

- 6 -

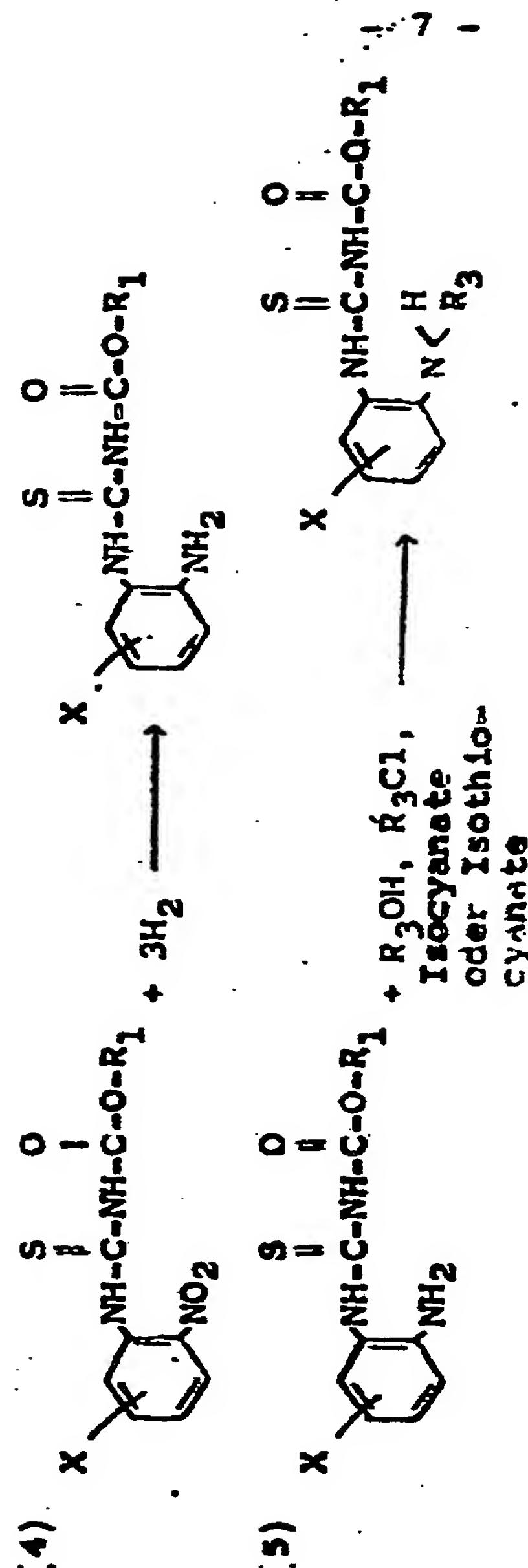
Die oben beschriebenen Reaktionen (1) und (2) können durchgeführt werden in inerten organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Äthylacetat, Methyläthylketon, Methanol, Äthanol, Dioxan, Benzol oder Toluol bei Temperaturen von -20 bis +50°C, vorzugsweise zwischen -10 und +30°C; die Reaktionsdauer beträgt gewöhnlich 10 Minuten bis 1 Stunde, gelegentlich jedoch auch mehrere Stunden.

Die oben mit (3) bezeichnete Reaktion kann durchgeführt werden in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Aceton, Dioxan, Methanol oder Äthanol. Die Reaktionstemperatur ist dabei im allgemeinen nicht kritisch. Umgebungstemperatur ist bevorzugt.

- 7 -

909882/1754

1A-36.476



- 8 -

909882/1754

- 8 -

Die Reaktion (4) kann durchgeführt werden durch Reduktion von o-Nitrothioureidobenzolen mit Eisen und einer wäßrigen Säure im inerten Lösungsmittel, wie Methanol.

Die mit (5) bezeichnete Reaktion kann durchgeführt werden durch Umsetzung von 2-(3-Alkoxy carbonyl-2-thioureido)-anilinen mit einer Säure, einem Säurechlorid, einem Alkylchloroformat, einem Alkylisocyanat, einem Alkylisothiocyanat, einem Dimethylthiocarbamoylisothiocyanat oder einem Alkylthionoformat ohne Lösungsmittel oder in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Aceton, Methyläthylketon, Methanol, Äthanol, Dioxan, Benzol oder Toluol.

Die Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung, ohne diese einzuschränken.

B e i s p i e l 1

2-(3-Methoxycarbonyl-2-thioureido)-anilin oder

1-(2-Aminophenyl)-3-methoxycarbonyl-2-thioharnstoff

(Verbindung 1)

47 g (0,5 Mol) Methylchloroformat wurden langsam zu 50 g (0,51 Mol) Kaliumthiocyanat in 150 ml Aceton bei Raumtemperatur unter Rühren hinzugegeben und das Gemisch wurde 30 Minuten unter Rückfluß gehalten. Das Gemisch, das dann Méthoxycarbonylisothiocyanat enthielt, wurde gekühlt und in einer Kältemischung bei -10°C gehalten. Dann wurde das Gemisch innerhalb 30 Minuten unter Rühren in eine Lösung von 52 g (0,48 Mol) o-Phenyldiamin in 100 ml Aceton, die im Kältegemisch auf -10° gehalten war,

- 9 -

eingetropft, wobei eine Temperatur von  $-5^{\circ}\text{C}$  nicht überschritten wurde. Das Gemisch wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur weitergerührt. Bei Zugabe von etwa 1 l Wasser zu dem Gemisch schieden sich hellgelbe Kristalle ab, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden.

Es wurden 43,5 g (0,19 Mol) rohe Kristalle von 1-(2-Aminophenyl)-3-methoxycarbonyl-2-thioharnstoff erhalten, die einen Zersetzungspunkt von  $177^{\circ}\text{C}$  hatten.

Die rohen Kristalle wurden in der Wärme in 600 ml 10%iger Salzsäure gelöst und die Lösung filtriert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch Neutralisieren der Lösung mit Ammoniakwasser, erhielt man Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von  $182^{\circ}\text{C}$ , der sich durch Umkristallisieren aus Methanol oder Dioxan auf 184 bis  $185^{\circ}\text{C}$  erhöhte.

**Analyse:**

	C	H	N
berechnet	48,00	4,89	18,67 %
gefunden	47,80	4,96	18,45 %

**B e i s p i e l 2**

2-(3-Methoxycarbonyl-2-thioureido)-anilin oder  
1-(2-Aminophenyl)-3-methoxycarbonyl-2-thioharnstoff  
(Verbindung 1)

255 g (1,0 Mol) 1-(2-Nitrophenyl)-3-methoxycarbonyl-2-thioharnstoff, 1,5 l Methanol, 300 ml Wasser und 40 g

- 10 -

909882/1754

- 10 -

(0,32 Mol) kristallisiertes Ferrochlorid wurden vermischt und auf 70°C erwärmt. Dann wurden in das Gemisch langsam innerhalb 30 Minuten bei 70°C unter starkem Rühren 190 g (3,41 Mol) elektrolytisches Eisen mit einer Korngröße von etwa 0,06 mm eingebracht und das Gemisch noch 30 Minuten unter Rückfluß gerührt. Dann wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Absaugen filtriert; der Filterkuchen war dunkelbraun und enthielt den gebildeten 1-(2-Aminophenyl)-3-methoxycarbonyl-2-thioharnstoff. Der Kuchen wurde 3mal mit je 600 ml 10%iger Natronlauge bei -5°C extrahiert. Durch Neutralisieren des Extraktes mit Salzsäure wurden 187 g (0,83 Mol) farbloser Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 177°C erhalten, die nach Umkristallisieren aus Methanol oder Dioxan einen Zersetzungspunkt von 185°C hatten. Die Kristalle und die Substanz aus Beispiel 1 mit dem Zersetzungspunkt von 184 bis 185°C wurden durch das Infrarotabsorptionsspektrum, das Ultraviolett-Strahlen-Absorptionspektrum und andere Prüfungen identifiziert.

Der oben erwähnte 1-(2-Nitrophenyl)-3-methoxycarbonyl-2-thioharnstoff war auf folgende Weise hergestellt worden:

56,0 g (0,64 Mol) Äthylacetat, 20,4 g (0,21 Mol) Kaliumthiocyanat und 18,9 g (0,2 Mol) Äthylchloroformat wurden vermischt und das Gemisch 1 Stunde unter Rückfluß gerührt, worauf ihm 12,8 g (0,1 Mol) o-Nitroanilin zugegeben und eine weitere Stunde unter Rückfluß gerührt wurde. Dann wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und etwa 200 ml Wasser zugefügt, worauf noch

- 11 -

909882/1754

- 11 -

5 Minuten gerührt und das Gemisch abgesaugt wurde.  
Die erhaltenen gelben Kristalle wurden mit Wasser und  
Methanol gewaschen und getrocknet.

28,6 g (0,11 Mol) rohe Kristalle von 1-(2-Nitrophenyl)-  
3-methoxycarbonyl-2-thioharnstoff mit einem Zersetzungspunkt  
von 180,5 bis 181,5°C wurden auf diese Weise erhalten; nach Umkristallisieren aus Dioxan wies die Substanz einen Zersetzungspunkt von 183 bis 183,5°C auf.

B e i s p i e l 3

1-Formamido-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol  
(Verbindung 16)

Ein Gemisch aus 9 g (0,04 Mol) 1-(2-Aminophenyl)-3methoxy-carbonyl-2-thioharnstoff und 9 g (0,19 Mol) 99%iger Ameisensäure wurde 40 Minuten unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch in Wasser ausgegossen und die abgeschiedenen Kristalle filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 9 g (0,04 Mol) Rohkristalle von 1-Formamido-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol mit einem Zersetzungspunkt von 174°C erhalten.

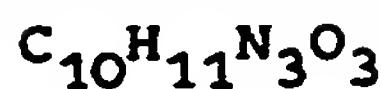
Durch Umkristallisieren aus einem Gemisch aus Aceton mit Dioxan ließ sich der Zersetzungspunkt der Kristalle auf 185°C erhöhen.

- 12 -

909882/1754

- 12 -

## Analyse:



berechnet

C H N

gefunden

47,43 4,35 16,60 %

47,40 4,53 16,60 %

Beispiel 41-Acetamido-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol(Verbindung 17)

2,6 g (0,03 Mol) Acetylchlorid wurden bei Raumtemperatur langsam unter Rührn zu einer Lösung von 5,6 g (0,02 Mol) 1-(2-Aminophenyl)-3-methoxycarbonyl-2-thioharnstoff in 50 ml Toluol zugegeben und das Gemisch 1 1/2 Stunden unter Rückfluß gehalten, auf Raumtemperatur abgekühlt und abgesaugt. Man erhielt farblose Kristalle, die mit Methanol und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden und dann 6 g (0,02 Mol) Rohkristalle von 1-Acetamido-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol mit einem Zersetzungspunkt von 191° darstellten:

Durch Umkristallisieren aus einem Gemisch aus Aceton und Methanol ließ sich der Zersetzungspunkt der Kristalle von 191°C auf 192,5 bis 193,5°C steigern.

## Analyse:



C H N

berechnet

49,44 4,87 15,73 %

gefunden

49,38 4,97 15,70 %

- 13 -

909882/1754

- 13 -

B e i s p i e l 51-Benzamido-2-(3-äthoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol

3,5 g (0,02 Mol) Acetylchlorid wurden bei Raumtemperatur langsam unter Rühren zu 5,3 g (0,02 Mol) 1-(2-Aminophenyl)-3-äthoxycarbonyl-2-thioharnstoff in 50 ml Toluol zugegeben und das Gemisch 3 Stunden unter Rückfluß gehalten. Beim Aufarbeiten nach Beispiel 4 erhielt man 6 g (0,02 Mol) Rohkristalle von 1-Benzamido-2-(3-äthoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol mit einem Zersetzungspunkt von 190°C, der durch Umkristallisieren aus Aceton und Methanol auf 193°C gesteigert werden konnte.

## Analyse:

	C	H	N	
C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> H <sub>3</sub> S	59,48	4,96	12,24	%
berechnet				
gefunden	59,60	4,92	12,18	%

B e i s p i e l 61-Äthoxycarbonamido-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol (Verbindung 22)

3,3 g (0,03 Mol) Äthylchloroformat wurden bei Raumtemperatur langsam unter Rühren zu 5,6 g (0,02 Mol) 1-(2-Aminophenyl)-3-methoxycarbonyl-2-thioharnstoff in 50 ml Toluol zugegeben und das Gemisch eine Stunde unter Rückfluß gehalten. Man erhielt 4 g (0,01 Mol) rohe farblose Kristalle von 1-Äthoxycarbonamido-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol mit einem Zersetzungspunkt von 147 bis 149°C.

## Analyse:

	C	H	N	
C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	48,48	5,04	14,14	%
berechnet				
gefunden	48,61	5,12	14,10	% - 14 -

909882/1754

- 14 -

B e i s p i e l 71-(3-n-Butylureido)-2-(3-äthoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol (Verbindung 23)

4,5 g (0,05 Mol) n-Butylisocyanat wurden bei Raumtemperatur langsam unter Rühren zu 7,2 g (0,03 Mol) 1-(2-Aminophenyl)-3-äthoxycarbonyl-2-thioharnstoff in 60 ml trockenem Benzol zugefügt und das Gemisch 1 1/2 Stunden unter Rückfluß gehalten, auf Raumtemperatur abgekühlt und abgesaugt. Man erhielt 9 g Rohkristalle von 1-(3-n-Butylureido)-2-(3-äthoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol mit einem Zersetzungspunkt von 182°C, die mit Äthanol gewaschen und getrocknet wurden. Der Zersetzungspunkt der Kristalle blieb auch nach Umkristallisieren aus Äthanol auf 182°C.

## Analyse:

	C	H	N	S	
C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S berechnet	53,20	6,51	16,57	9,47	%
gefunden	53,00	6,25	16,40	9,25	%

B e i s p i e l 81-(3-n-Propyl-2-thioureido)-2-(3-äthoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol (Verbindung 29)

2,4 g (0,02 Mol) n-Propylisothiocyanat wurden bei Raumtemperatur unter Rühren langsam zu 5,7 g (0,02 Mol) 1-(2-Aminophenyl)-3-äthoxycarbonyl-2-thioharnstoff in 30 ml Aceton zugefügt, das Gemisch 4 Stunden unter Rückfluß gehalten, auf Raumtemperatur abgekühlt und in Wasser ausgegossen. Es wurde ein Öl erhalten, aus dem

- 15 -

909882/1754

1930540

1A-36 476

- 15 -

sich beim Stehen über Nacht Kristalle abschieden, die mit 10%iger Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Nach Umkristallisieren aus wässrigem Äthanol hatten die hellgelben Kristalle einen Zersetzungspunkt von 132,5 bis 133,5°C.

Analyse:

	C	H	N	
$C_{14}H_{20}N_4O_2S_2$	49,41	5,88	16,47	%
berechnet	49,55	5,98	16,50	%

B e i s p i e l 9

2-(3-Äthoxycarbonyl-2-thioureido)-N,N-dimethyl-anilin  
oder 1-(N,N-dimethylamino)-2-(3-äthoxycarbonyl-2-thio-  
ureido)-benzol (Verbindung 14)

8,2 g (0,08 Mol) Äthylchloroformat wurden bei Raumtemperatur langsam unter Rühren zu 7,5 g (0,08 Mol) Kaliumthiocyanat in 35 g Äthylacetat zugegeben und das Gemisch eine Stunde unter Rückfluß gehalten. Das Gemisch, welches das entstandene Äthoxycarbonylisothiocyanat enthielt, wurde auf Raumtemperatur gekühlt und 6,8 g (0,04 Mol) N,N-Dimethyl-o-phenylen diamin zugefügt und das Gemisch wurde unter Rühren gekühlt. Das Gemisch wurde dann noch bei Raumtemperatur 30 Minuten weitergerührt und in Wasser ausgegossen, das Ganze filtriert und die erhaltenen Kristalle mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt 11,3 g (0,04 Mol) Rohkristalle von 1-(N,N-Dimethylamino)-2-(3-äthoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, die einen Schmelzpunkt von 110°C hatten.

- 16 -

909882/1754

- 16 -

Nach Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol schmolzen die hellgelben Kristalle bei 111 bis 113°C.

## Analyse:

	C	H	N	
C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	53,93	6,37	15,73	%
berechnet				
gefunden	53,75	6,42	15,85	%

B e i s p i e l 102-(3-Äthoxycarbonyl-2-thioureido)-anilin-Hydrochlorid(Verbindung 9)

1 ml konzentrierte Salzsäure wurde bei Raumtemperatur unter Rühren langsam in 2,4 g (0,01 Mol) 2-(3-Äthoxycarbonyl-2-thioureido)-anilin in 25 ml Dioxan eingetropft und die Mischung noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gehalten, worauf sie unter verminderter Druck eingeengt wurde, um das als Lösungsmittel anwesende Dioxan zu entfernen.

Nach Waschen des Rückstands mit Aceton wurden 2,5 g Kristalle erhalten, die einen Zersetzungspunkt von 188°C hatten.

## Analyse:

	C	H	N	S	
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	43,56	5,08	15,25	11,62	%
berechnet					
gefunden	43,60	5,12	15,20	11,45	%

B e i s p i e l 111-Benzylidenamino-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol (Verbindung 32)

10,4 g (0,11 Mol) Methylchloroformat wurden bei Raumtempe-

- 17 -

ratur langsam unter Rühren zu 11 g (0,11 Mol) trockenem Kaliumthiocyanat in 30 ml Aceton zugegeben und das Gemisch 30 Minuten unter Rückfluß gehalten. Das Gemisch, welches das entstandene Methoxycarbonylisothiocyanat enthielt, wurde in einer Kühlmischung auf unter  $-5^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden dem Gemisch tropfenweise unter Rühren 19,6 g (0,1 Mol) 2-Benzylidenaminoanilin, gelöst in 30 ml Aceton, tropfenweise zugefügt, worauf das Gemisch noch 30 Minuten unter Rühren bei Raumtemperatur gehalten wurde. Nach Zugabe von etwa 200 ml Wasser schieden sich hellgelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden (25 g). Nach Umkristallisieren aus Äthanol hatten die Kristalle einen Zersetzungspunkt von 145 bis  $146^{\circ}\text{C}$ .

## Analyse:

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	C	H	N	S
berechnet	61,34	4,79	13,42	10,22 %
gefunden	61,37	4,75	13,37	10,25 %

B e i s p i e l 121-(3-N,N-Dimethylthiocarbamoyl-2-thioureido)-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol (Verbindung 30)

20 ml Acetonlösung mit einem Gehalt an 7,3 g (0,05 Mol) frisch bereitetem Dimethylthiocarbamoylisothiocyanat wurden tropfenweise zu einer Lösung von 11,3 g (0,05 Mol) 2-(3-Methoxycarbonyl-2-thioureido)-anilin in 50 ml Aceton zugefügt, wobei das Reaktionsgemisch unterhalb  $0^{\circ}\text{C}$  gehalten

- 18 -

909882/1754

- 18 -

und gerührt wurde; dann wurde das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde unter Rühren bei Raumtemperatur gehalten. Nach Abstreifen des Acetons unter verminderter Druck wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen.

Nach Umkristallisieren aus Äthanol wurden 12 g Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 148- bis 149°C erhalten.

Analyse:

$C_{13}H_{17}N_5O_2S_3$	C	H	N	S	
berechnet	41,94	4,58	18,87	25,88	%
gefunden	41,85	4,60	18,85	25,80	%

Beispiel 13.

1-Thioformamido-2-(3-äthoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol (Verbindung 26)

30 ml einer Äthanollösung von 10,8 g (0,12 Mol) Äthylthionoformat wurden unter Rühren langsam in eine unter 0°C gehaltene Lösung von 30,8 g (0,11 Mol) 2-(3-Äthoxycarbonyl-2-thioureido)-anilin in 100 ml Äthanol eingetropft, worauf das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und unter Rühren eine Stunde dabei gehalten wurde. Dann wurde das Gemisch unter verminderter Druck auf 40 ml eingeengt, um das Lösungsmittel abzutreiben, gekühlt und filtriert.

Man erhielt Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 172°C.

- 19 -

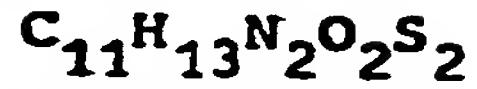
909882/1754

1930540

1A-36 476

- 19 -

**Analyse:**



berechnet

C H N S

46,64 4,59 14,84 22,61 %

gefunden

46,65 4,40 14,78 22,71 %

In Tabelle I sind einige typische erfindungsgemäße Verbindungen mit ihren Eigenschaften aufgeführt, ohne daß die Liste vollständig ist oder einschränkende Bedeutung hat.

**TABELLE I :**

909882/1754

T A B E L L E I

Verbin- dung Nr.	Strukturformel	Bezeichnung	
		Schmelzpunkt bzw. Zerset- zungspunkt in °C	

1		2-(3-Methoxycarbonyl-2-thioureido)anilin	184 - 185(Z)
2		2-(3-Thioxycarbonyl-2-thioureido)anilin	162-162.5(Z)
3		2-(3-isopropoxy-carbonyl-2-thioureido)anilin	137 - 138
4		1-(2-Amino-4-methyl-phenyl)-3-methoxy-carbonyl-2-thio-harnstoff	167.5-168.5(Z)
5		1-(2-Amino-5-chloro-phenyl)-3-methoxy-carbonyl-2-thio-harnstoff	182-182.5(Z)

Forts. zu

T A B E L L E I

6	<chem>N#Cc1ccc(cc1)SC(=O)NCC(=O)SC2=CC=C(C=C2)N</chem>	1-(2-Amino-5-nitro-phenyl)-3-methoxy-carbonyl-2-thio-harnstoff	202 - 203 (2)
7	<chem>N#Cc1ccc(cc1)SC(=O)NCC(=O)SC2=CC=C(C=C2)N</chem>	2-(3-Methoxycarbonyl-2-thioureido)anilin-Nitrat	153 (2)
8	<chem>N#Cc1ccc(cc1)SC(=O)NCC(=O)SC2=CC=C(C=C2)N</chem>	2-(3-Methoxycarbonyl-2-thioureido)anilin-Oxalat	151.5-152 (2)
9	<chem>N#Cc1ccc(cc1)SC(=O)NCC(=O)SC2=CC=C(C=C2)N</chem>	2-(3-Athoxycarbonyl-2-thioureido)anilin-Hydrochlorid	188 (2)
10	<chem>N#Cc1ccc(cc1)SC(=O)NCC(=O)SC2=CC=C(C=C2)N</chem>	2-(3-Athoxycarbonyl-2-thioureido)anilin-Nitrat	140.2-140.3 (2)

909882/1754

BAD ORIGINAL

- 21 -

1A-36 476

1930540

- 22 -

11		2-(3- $\text{\AA}$ : oxycarbonyl-2-thioureido)anilin oxalat 140(Z)
12		2-(3- $\text{\AA}$ : oxycarbonyl-2-thioureido)anilin p-Toluol sulfonat 174(Z)
13		2-(3- $\text{\AA}$ : oxycarbonyl-2-thioureido)-N-methyl-anilin 171
14		2-(3- $\text{\AA}$ : oxycarbonyl-2-thioureido)-N,N-dimethylanilin 111 - 113
15		2-(3- $\text{\AA}$ : oxycarbonyl-2-thioureido)-N,N-di-methylanilin hydrochlorid 167 - 168(Z)

909882/1754

BAD ORIGINAL

1930540

- 23 -

1A-36 476

## Form 8a zu

T A B E L L E I

16		1-Formamido-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol	105(2)
17		1-Acetamido-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol	192.5-193.5
18		1-Propionamido-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol	170 - 171.5
19		1-Cyclopentanecarbonamido-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol	191-192(2)
20		1-Benzamido-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol	192 - 193

- 24 -

909882/1754

BAD ORIGINAL

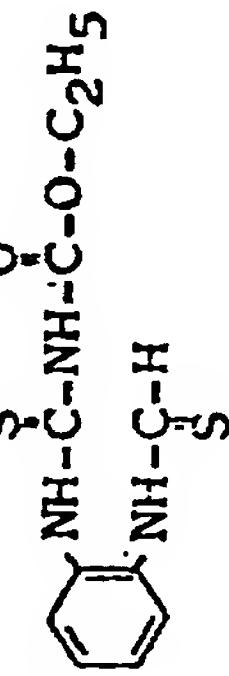
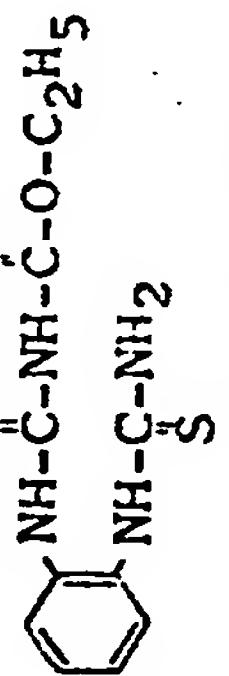
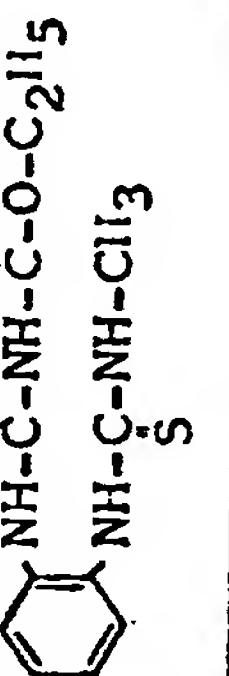
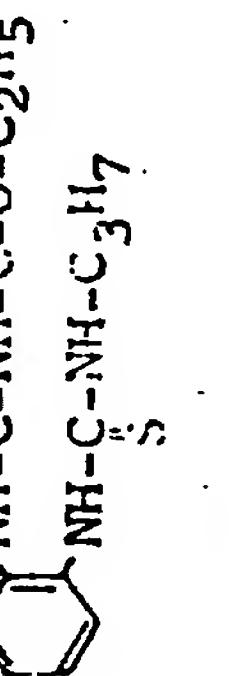
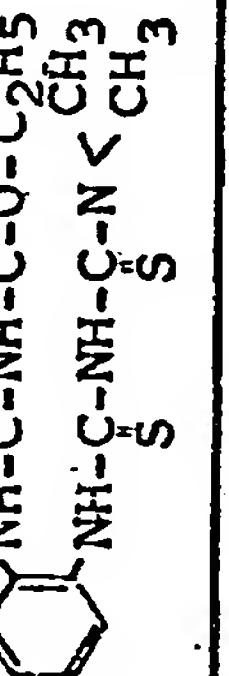
21	<chem>SC(=O)Nc1ccccc1NCC(=O)C2H5</chem>	1-Methoxycarbonamido-2-(3- $\alpha$ -methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol	168-170(2)
22	<chem>SC(=O)Nc1ccccc1NCC(=O)C2H5</chem>	1-Aminoxycarbonamido-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol	147-149(2)
23	<chem>SC(=O)Nc1ccccc1NCC(=O)C3H7</chem>	1-(3-n-Propylureido)-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol	132.5-133.5
24	<chem>SC(=O)Nc1ccccc1NCC(=O)C4H9</chem>	1-(3-n-Butylureido)-2-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol	182 - 183
25	<chem>SC(=O)Nc1ccccc1NCC(=O)C4H9</chem>	1-(3-n-Butylureido)-2-(3- $\alpha$ -methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol	182

1930540

1A-36 476

- 25 -

Forts. zu TABELLE I

26		1-Thioformamido-2-(3-oxo-2-thioxocarbonyl-2-thioureido)benzol	172
27		1-(2-Thiocarbamoyl-3-oxo-2-thioxocarbonylthioharnstoff	157(2)
28		1-(3-oxo-2-thioxocarbonyl-2-thioureido)-2-(3-methyl-2-thioureido)benzol	160 - 161
29		1-(3-n-Propyl-2-thioxocarbonyl-2-thioureido)-2-(3-oxo-2-thioxocarbonylthioharnstoff	132.5-133.5(2)
30		1-(3-N,N-methylcarbonyl-2-thioxocarbonyl-2-thioureido)-2-(3-oxo-2-thioxocarbonylthioharnstoff	148-149(2)

- 26 -

909882/1754

BAD ORIGINAL

1930540

1A-36 476

- 26 -

Forts. zu TABELLE I

31		1-(3-N,N-Dimethylamino-2-carbonyl-2-thiourido)-2-(3-methoxy carbonyl)benzol	159-160(Z)
32		1-Benzylidenamino-2-(3-methoxy carbonyl)benzol	145 - 146
33		1-(4-Chlorobenzylidenamino)-2-(3-methoxy carbonyl)benzol	183-183.5(Z)
34		1-(4-Methoxybenzylidenamino)-2-(3-methoxy carbonyl)benzol	159-159.5(Z)
35		1-(3-Nitrobenzylidenamino)-2-(3-methoxy carbonyl)benzol	185(Z)

V

27 -

909882/1754

BAD ORIGINAL

- 27 -

Verglichen mit zum gleichen Zweck verwendeten bekannten Verbindungen weisen die in Tabelle I aufgeführten Verbindungen eine weit überlegene fungicide und acaricide Wirksamkeit auf.

Bei ihrer Anwendung zur Bekämpfung von Pilz- und anderen Pflanzenkrankheiten, Milben und Milbeneiern genügt eine verhältnismäßig kleine Menge der erfindungsgemäßen Verbindungen, die auf die Pflanzenoberfläche durch Aufsprühen, Aufstreichen oder Zerstäuben aufgebracht wird. Die Konzentrationen der Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Fungiciden oder Acariciden schwanken je nach dem betreffenden Ansatz; sie liegen beispielsweise für benetzbare Pulver im Bereich von 5 bis 80, vorzugsweise von 10 bis 60 Gew.-%; für emulgierbare Konzentrate bei 5 bis 70, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%; bei Pulvermitteln im Bereich von 0,5 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-%. In den erfindungsgemäßen Mitteln können Hilfsstoffe, z.B. anorganische Pulver, wie Ton, Talkum oder Diatomeenerde, Dispergiertmittel, wie Natriumligninsulfonat oder Casein und Netzmittel, wie Alkylarylsulfonat oder Polyoxyäthylenalkylphenol verwendet werden, je nachdem ob die Mittel zur Bekämpfung von Fungi, Bakterien oder Milben bestimmt sind. Selbstverständlich können die Mittel auch mit anderen Fungiciden, Insektiziden, Acariciden, Mitteln zur Beeinflussung des Pflanzenwachstumes und Düngemitteln gemischt werden.

Im folgenden werden als Beispiele einige Vorschriften für erfindungsgemäße Fungicide bzw. Acaricide gegeben:

- 28 -

909882/1754

Beispiel 14Benetzbares PulverGew.-teile

Verbindung 1	20.
Natriumalkylsulfonat	5
Diatomeenerde	75

Die Bestandteile werden vermischt und auf eine Teilchengröße von 10 bis 30,  $\mu$  zerkleinert. Bei der Verwendung in der Praxis wird das zerkleinerte Gemisch mit Wasser auf eine Konzentration von 0,01 bis 0,05 % Wirkstoff verdünnt. Die Suspension wird versprüht oder aufgestrichen.

Beispiel 15Emulgierbares KonzentratGew.-teile

Verbindung 2	10
Alkylarylpolyoxyäthylen	5
Dimethylformamid	50
Xylol	35

Die Bestandteile werden gemischt und gelöst. Bei der Verwendung in der Praxis wird die Lösung mit Wasser auf eine Konzentration von 0,01 bis 0,05 % Wirkstoff verdünnt und die Suspension aufgesprüht oder aufgestrichen.

- 29 -

B e i s p i e l 16  
Pulverförmiges Mittel

Gew.-teile

Verbindung	5
Talkum	94,1
Alkylarylpolyoxyäthylen	0,1

Die Bestandteile werden gemischt und sehr fein pulverisiert. Das Pulver wird gewöhnlich in einer Menge von 3 bis 5 kg/a versprüht.

B e i s p i e l 17  
Gemischtes benetzbares Pulver

Gew.-teile

Verbindung 4	15
Bis-(4-chlorphenyl)-methylcarbinol	15
Natriumalkylsulfonat	4
Natriumalkylnaphthalinsulfonat	2
Natriumligninsulfonat	1
Diatomeenerde	63

Die Bestandteile werden vermischt, zerkleinert und gemäß Beispiel 14 verwendet.

Die Beispiele 14 bis 17 besitzen keinen einschränkenden Sinn hinsichtlich der aufgeführten Emulgatoren, Netz- oder Dispersionsmittel, Träger und Lösungsmittel.

- 30 -

909882/1754

- 30 -

Das folgende Beispiel beschreibt an 7 Einzelversuchen die überlegene Fungicid- und Acaricidwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Beispiel 18

Versuch 1: Versuch zur Bekämpfung der Anthracnose bei Gurken

Gurkenpflanzen in Töpfen, die 3 Blätter entwickelt hatten, wurden mit der mit Wasser verdünnten Lösung des benetzbaren Pulvers, hergestellt gemäß Beispiel 14, in einer Menge von 50 ml je 3 Pflanzen besprüht. Am nächsten Tag wurden die Pflanzen mit einer Sporensuspension des Gurken-Anthracnose-Fungus, *Colletotrichum lagenarium*, beimpft und 20 Stunden unter Bedingungen gehalten, die die Entwicklung begünstigten (etwa 100 % relative Feuchtigkeit, 26°C). Dann wurden die Pflanzen ins Gewächshaus gebracht. 7 Tage nach der Inkubation wurde die Durchschnittszahl an Schädigungen je Blatt ausgezählt und auf der Basis des Prozentsatzes an Schädigungen bei unbehandelten Pflanzen die prozentuale Unterdrückung der Erkrankung berechnet. Die Resultate gehen aus Tabelle II hervor.

- 31 -

909882/1754

1A-36 476

- 31 -

## T A B E L L E II

Verbindung Nr.	Wirkstoff- konzentra- tion (g / ml)	durchschn. Anzahl Schä- digungen je Blatt	Unter- drückung in %	Phyto- toxizität
2	300	0	100	keine
	500	0	100	keine
4	300	0	100	keine
13	300	12,2	92	keine
30	300	10,1	93,4	keine
31	300	13,3	90,8	keine
<hr/>				
Vergleichs- versuch	300	0	100	keine
<hr/>				
Leerver- such	-	153	0	-

• Zum Vergleich wurde ein Fungicid mit einem Gehalt an 2,4-Dichlor-6-(2-chloranilino)-s-triazin als Wirkstoff verwendet.

Versuch 2: Versuch zur Bekämpfung des pulverigen Mehltaus auf Gurken

Bei Beginn des Versuches wurden schwer erkrankte Pflanzen  
909882/1754

(Gurkenpflanzen, infiziert mit pulverigem Mehltau, *Spaerotheca fuliginea*) um die Versuchspflanzen (Gurkenpflanzen im 3-Blätter-Stadium) angeordnet, um eine natürliche Infektion zu bewirken. Wenn die Pflanzen mit pulverigem Mehltau infiziert waren, wurden sie mit der mit Wasser verdünnten Lösung des gemäß Beispiel 14 bereiteten benetzbaren Pulvers in einer Menge von 50 ml je Topf besprüht und dann ins Gewächshaus gebracht. 7 Tage nach dem Besprühen wurde die durchschnittliche Anzahl von Schädigungen je Blatt ausgezählt und auf der Basis der Schädigungen an den unbehandelten Pflanzen die prozentuale Erkrankung berechnet. Die Resultate gehen aus Tabelle III hervor.

T A B E L L E III

Verbin- dung Nr.	Wirkstoff- konzentra- tion ( $\mu$ /ml)	prozentuale Erkrankung (%)	Phyto- toxizität
2	300	0	keine
5	300	0	keine
13	300	0	keine
30	300	0	keine
31	300	0	keine
Vergleichs- versuch	150	3,5	keine
Leerver- such	-	100	-

• Zum Vergleichsversuch wurde ein Fungicid verwendet, das  
909882/1754

- 33 -

als Wirkstoff 6-Methyl-2,3-chinoxalindithiol, cyclisches Carbonat, enthielt.

**Versuch 3: Versuch zur Bekämpfung der Reisbrandkrankheit**

Der Versuch wurde durchgeführt, um die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Bekämpfung der Reisbrandkrankheit (*Piricularia oryzae*) im offenen Feld zu untersuchen. Es wurden 4 Versuchsstreifen von je  $1,1 \text{ m}^2$  ausgewertet. Die verdünnte Brühe wurde jeweils in einer Menge von  $250 \text{ ml}/11 \text{ m}^2$  aufgesprüht. Die erste Besprühung wurde durchgeführt am Tag nachdem an den Blättern die beginnende Infektion feststellbar war, die zweite Besprühung 4 Tage nach der ersten. Der Erkrankungsgrad wurde an den Pflanzen 3, 7 und 11 Tage nach der ersten Besprühung ausgewertet. Der für die Schwere der Erkrankung maßgebende Erkrankungsindex wurde gemäß einer Skala von 0 bis 5 festgesetzt, bei der 0 keine Infektion der Pflanzen bedeutet und 5 bedeutet, daß die meisten Pflanzen durch die Erkrankung abgestorben waren.

Die Resultate gehen aus Tabelle IV hervor.

- 34 -

909882/1754

- 34 -

T A B E L L E IV

Ver- bin- dung	Wirkstoff- konzen- tration	Erkrankungsindex			Phyto- toxizi- tät)
		3 Tage	7 Tage	11 Tage	
Nr.	( $\mu$ /ml)				
16	500	0,5	1,0	2,0	keine
17	500	0,75	1,0	1,5	keine
18	500	0,5	1,0	1,5	keine
19	500	0,5	1,0	2,0	keine
20	500	0,25	1,5	1,0	keine
21	500	0,25	1,5	2,0	keine
22	500	0,5	1,0	2,0	keine
24	500	0,5	0,5	1,5	keine
25	500	0,0	0,5	1,5	keine
27	500	0,2	1,0	1,25	keine
28	500	0,0	0,5	1,75	keine
Vergleichs- versuch *		500	0,5	1,0	2,0
Leerver- such -		1,0	2,5	4,5	-

\* Als Vergleichssubstanz diente ein zur Bekämpfung von Reisbrand bekanntes Fungicid mit Pentachlorbenzylalkohol als Wirkstoff.

- 35 -

909882/1754

- 35 -

**Versuch 4: Versuch zur Bekämpfung der Reisbrand-krankheit**

Für den Versuch wurden in Töpfe gezogene Reispflanzen mit 3 Blättern benutzt, die mit einer Sporensuspension des Reisbrandfungus, *Pericularia oryzae*, besprüht und 24 Stunden unter für die Inkubation günstigen Bedingungen (etwa 100 % relative Feuchtigkeit, 26°C) gehalten worden waren. Die Pflanzen wurden dann in das Gewächshaus verbracht. Am nächsten Tag wurde die zu prüfende Verbindung als verd. wässrige Lösung eines benetzbaren Pulvers, hergestellt gemäß Beispiel 14, auf die Pflanzen aufgebracht. 10 Tage nach der Inkubation wurde die Anzahl an erkrankten Stellen je Topf festgestellt und der Unterdrückungsgrad in % gegen die unbehandelten Pflanzen berechnet. Die Resultate gehen aus Tabelle V hervor.

T A B E L L E V

Ver- bin- dung Nr.	Wirk- stoff- konzen- tration ( $\gamma$ /ml)	durchschn. Anzahl der Schädigun- gen je Topf	Unter- drückung in %	Phyto- toxizität
7	300	0	100	keine
8	300	4	95	keine
9	300	6	93	keine
10	300	2	98	keine
11	300	2	98	keine

Forts. Tabelle V:

- 36 -

909882/1754

- 36 -

12	300	0	100	keine
Kasugamycin* (2 % aktiv) (Vergleich) 20 (Wasser)		5	94	keine
Leerversuch -		84	0	-

- Die Vergleichssubstanz ist ein bekanntes Fungicid zur Bekämpfung von Reisbrand mit einem Gehalt an Antibiotika. "Kasugamycin" ist eine geschützte Handelsbezeichnung.

**Versuch 5: Versuch zur Bekämpfung der Frühblüte (Scheidenblüte) bei Reis**

Junge Reispflanzen wurden auf 5 bis 7 cm zurückgeschnitten und diese Teile der Reispflanzen wurden einige Minuten in eine mit Wasser verdünnte Lösung des gemäß Beispiel 14 hergestellten benetzbaren Pulvers eingetaucht. Nach dem Trocknen wurden die Pflanzen an den Schößlingen mit einer Kolonie des die Frühblüte bei Reis hervorruenden Fungus eingetaucht und 5 Tage in einer Kammer mit feuchter Luft gehalten. 3 Tage bzw. 5 Tage nach der Inokulation wurde die durchschnittliche Länge der Schadensstellen an den Blättern festgestellt und die Schwere der Erkrankung anhand der folgenden Skala (Erkrankungsindex, Durchschnittswert) ausgewertet: 0 = nicht infiziert; 1 = sehr leicht infiziert; 2 = Schadensstellen kürzer als 1 cm; 3 = Schadensstellen 1 bis 2 cm lang; 4 = Schadensstellen länger als 2 cm.

Die Resultate gehen aus Tabelle VI hervor.

909882/1754

- 37 -

1930540

1A-36 476

- 37 -

T A B E L L E VI

Ver- bin- dung Nr.	Wirk- stoff- konzen- tration (g/ml)	Erkrankungsindex		Phyto- toxi- zität
		3 Tage	5 Tage	
7	500	0	0	keine
8	500	0	0,2	keine
9	500	0	0	keine
10	500	0,5	1,0	keine
11	500	0	0,2	keine
12	500	0	0	keine
24	500	0,2	0,5	keine
25	500	0	0	keine
27	500	0	0	keine
28	500	0	0,2	keine
32	500	0,2	0,5	keine
33	500	0	0	keine
34	500	0	0	keine
35	500	0,5	1,0	keine
Ver- gleichs- versuch	43,3	0,5	1,0	keine
Leer- versuch	-	3,0	4,0	-

- Die Vergleichssubstanz ist ein Fungizid mit einem Gehalt an Ferrimethylarsonat als Wirkstoff.

909882/1754

- 38 -

ORIGINAL INSPECTED

**Versuch 6: Versuch zur Bekämpfung der Frühblüte  
(Scheidenblüte) bei Reis (2)**

Die zu prüfenden Verbindungen wurden als mit Wasser verdünnte Lösung eines benetzbaren Pulvers, hergestellt nach Beispiel 14, angewendet. 30 cm hohe Reispflanzen in Töpfen wurden je Topf mit 25 ml der obigen Lösung besprüht. Die behandelten Reispflanzen wurden 2 Stunden, 3 Tage, 5 Tage bzw. 14 Tage nach dem Besprühen in eine Feuchtluftkammer gebracht und mit einer Kolonie des die Frühblüte bei Reis erzeugenden Fungus an den Schößlingen inokuliert. 3 Tage bzw. 4 Tage nach der Inokulation wurde die Schwere der Erkrankung mit Hilfe der bei Versuch 5 benutzten Methode ausgewertet. Die Resultate gehen aus Tabelle VII hervor.

**TABELLE VII:**

1930540

1A-36 476

- 39 -

T A B E L L E VII

ver- bin- dung Nr.	Wirkstoff- konzen- tration (ppm)	durchschnittliche Infektion			Phyto- toxi- zität
		1. Tag	3. Tag	7. Tag	
16	500	0,0	1,0	1,5	2,0 keine
17	500	0,0	0,5	1,0	1,5 keine
18	500	0,5	1,0	1,0	1,2 keine
19	500	1,0	1,0	1,5	2,0 keine
20	500	0,5	0,5	1,0	1,2 keine
21	500	0,0	1,0	1,5	2,0 keine
22	500	0,5	0,5	1,0	1,2 keine
26	500	0,0	0,5	1,0	1,2 keine
Polyoxim (Vergleichs- versuch 1)•					
100		0,5	1,0	1,5	2,0 keine
Vergleichs- versuch 2)•					
25		3,0	3,5	4,0	4,0 keine

909882 / 1754

- 40 -

- 40 -

- Zum Vergleichsversuch 1 wurde ein Fungicid gegen Frühblüte bei Reis mit einem Gehalt an Antibiotika verwendet.
- Bei dem Vergleichsversuch 2 wurde ein in der Landwirtschaft gebräuchliches Fungicid mit einem Gehalt an Methylarsinsulfid als Wirkstoff verwendet.

**Versuch 7: Versuch zur Bekämpfung von Tetranychus-Milben**

Etwa 30 ausgewachsene weibliche Milben der Art Tetranychus desertorum wurden auf die Hauptblätter von Bohnenpflanzen in Töpfen, die nach dem Aufgehen 7 bis 10 Tage gewachsen waren, aufgebracht. Am nächsten Tag wurden die verletzten Tiere von den Pflanzen entfernt. Die zu prüfende Verbindung wurde auf die Pflanzen als wässrige Suspension des Mittels mit einem Gehalt an 0,05 % der gemäß Beispiel 15 hergestellten Verbindung aufgesprüht. 3 Tage nach dem Aufsprühen wurde die Sterblichkeit der ausgewachsenen Tiere ausgezählt, worauf dann die überlebenden ausgewachsenen Milben entfernt wurden. Die Lebensfähigkeit der während dieser Periode abgelegten Eier wurde 14 Tage nach dem Aufsprühen untersucht.

Die Sterblichkeit der erwachsenen Tiere und die Lebensfähigkeit der abgelegten Eier wurden nach folgendem Ansatz berechnet:

Lebensfähigkeit in %:  $\frac{(a-b)}{a} \times 100$

a: Anzahl der lebenden Milben auf unbehandelten Pflanzen

b: Anzahl der überlebenden Milben auf behandelten Pflanzen

909882 / 1754

- 41 -

BAD ORIGINAL

1930540

1A-36 476

- 41 -

Ovicidwirkung des Mittels in %:  $\frac{(a'-b')}{a'} \times 100$

a': Anzahl der abgelegten Eier

b': Anzahl der ausgekrochenen Tiere

Die Bewertung der Ovicidwirkung wurde nach folgendem Schema vorgenommen.

Sterblichkeit bzw. Ovicidwirkung	Bewertung
100 %	+++
80 - 99 %	++
50 - 79 %	+
0 - 49 %	-

Die Resultate gehen aus Tabelle VIII hervor.

T A B E L L E VIII

Ver- bindung Nr.	Bewertung	
	Sterblichkeit	Ovicidwirkung
1	+	+++
2	+	+++
3	+	+++
7	+	++
8	+	++
9	+	++
10	909882 / 1754	++

1930540

1A-36 476

- 42 -

Forts. zu TABELLE VIII

Verbin- dung	Bewertung	
	Sterblichkeit	Ovicidwirkung
Nr.		
11	+	+++
12	+	++
13	+	++
14	+	++
15	+	++
16	+	+++
17	-	++
18	+	++
19	+	++
20	+	++
22	+	++
23	+	+++
24	-	+++
25	+	+++
26	+	+++
27	-	+++
28	+	+++
29	+	+++
30	+	+++
31	+	++
32	+	++

909882/1754

- 42 -

1930540

1A-36 476

- 43 -

Forts. zu T A B E L L E VIII

Verbin- dung Nr.	Bewertung	
	Sterblichkeit	Ovidicwirkung
33	+	++
34	+	+++
35	-	+++
2,4,5,4'-Tetrachlor- diphenylsulfon (Vergleichsversuch •)	-	+++

- Anmerkung: Vergleichssubstanz ist ein unter der geschützten Handelsbezeichnung "Tetradifon" bekanntes Milbenvertilungsmittel.

PATENTANSPRÜCHE :

909887 / 1754

BAD ORIGINAL

DR. ING. F. WÜESTROFF  
DIPL. ING. G. PULS  
DR. K. PECHMANN  
DR. ING. D. BEHRENS  
PATENTANWÄLTE

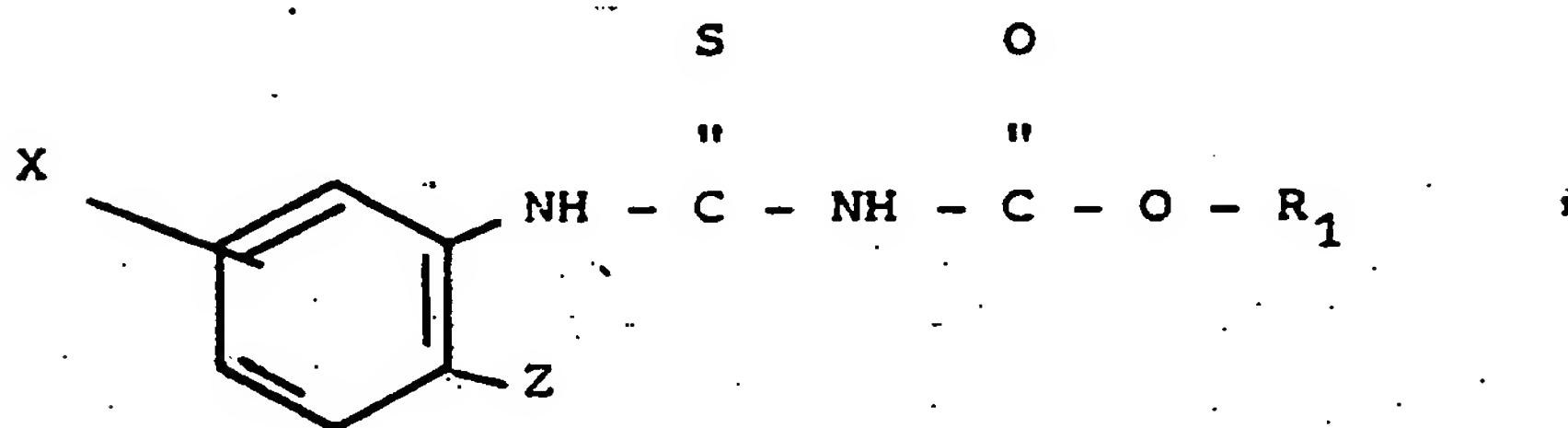
44

8 MÜNCHEN 90  
SCHWEIGERSTRASSE 1930540  
TELEFON. 220651  
TELEGRAMMADRESSE:  
PROTEOPTPATENT MÜNCHEN

1A-36 476

P A T E N T A N S P R Ü C H E :

1) Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel:



worin X ein Wasserstoff- oder Chloratom oder eine Nitro- oder Methylgruppe ist; Z für die Gruppen  
 $-\text{N}^{\text{R}_2}$ ,  $-\text{N}^{\text{R}_3} \text{R}^2$ . A oder  $-\text{N}=\text{R}_4$  steht; R<sub>1</sub> eine

Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen vertritt; R<sub>2</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist; R<sub>3</sub> folgende Bedeutungen hat: Wasserstoff; Methyl; Formyl; Alkylcarbonyl mit 2 oder 3 C-Atomen; Cyclopropylcarbonyl; Benzoyl; Alkyloxy-carbonyl mit 2 oder 3 C-Atomen; Alkylaminocarbonyl mit 4 oder 5 C-Atomen; Thioformyl; Aminothiocarbonyl; Aminothiocarbonyl, substituiert mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen;

- 2 -

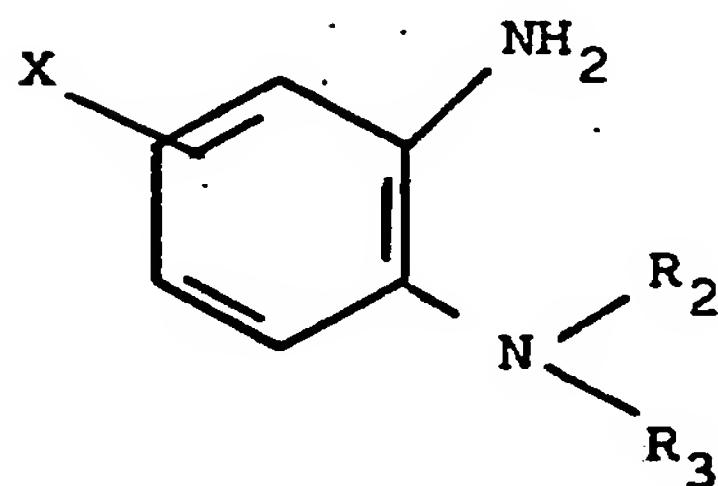
909882/1754

BAD ORIGINAL

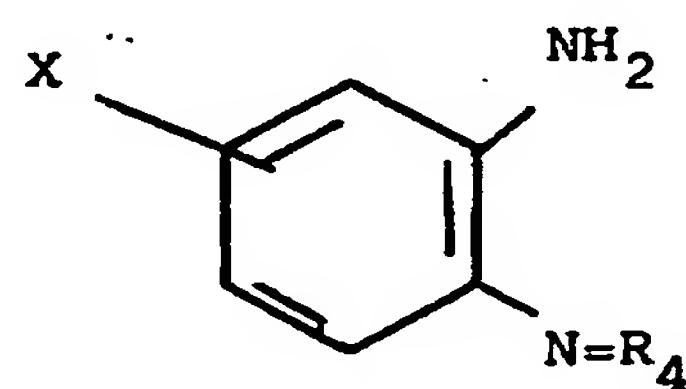
- 2 -

3,3-Dimethylureidocarbonyl; oder 3,3-Dimethylthioureidocarbonyl;  $R_4$  die Benzalgruppe, die gegebenenfalls mit Chlor, der Nitro- oder Methoxygruppe substituiert ist, bedeutet; und A für eine anorganische oder organische Säure steht.

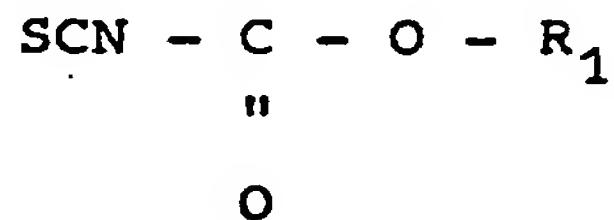
2) Verfahren zur Herstellung der Thioureidobenzole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel:



oder



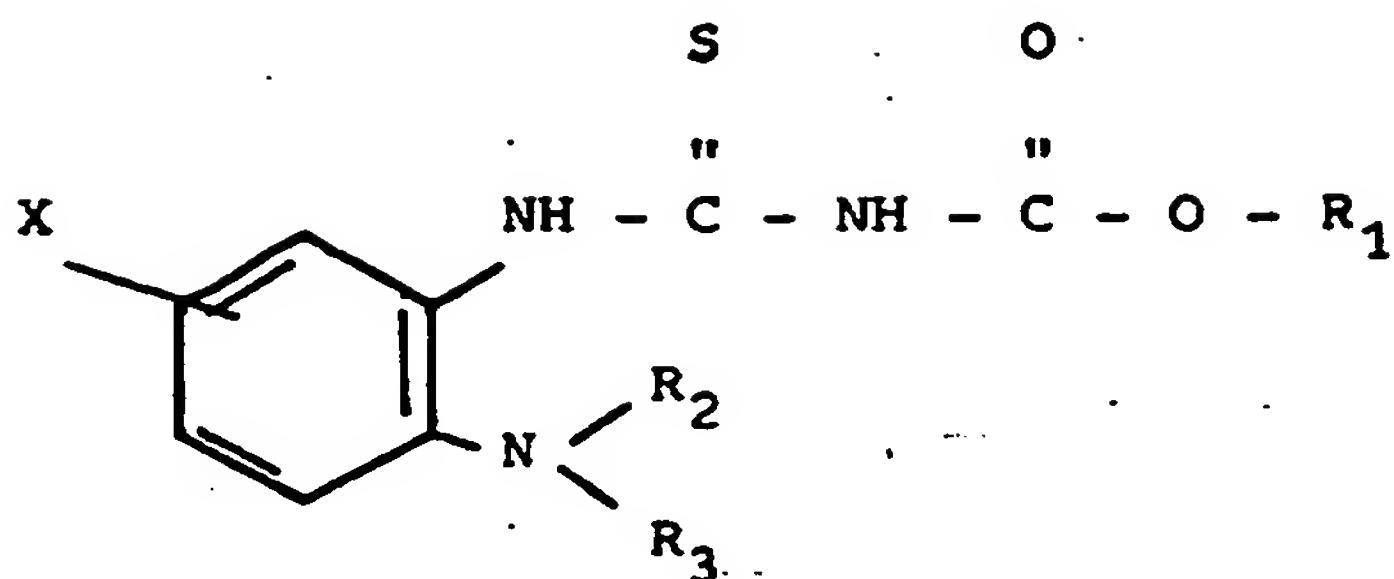
umsetzt mit



3) Verfahren zur Herstellung der Thioureidobenzole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel:

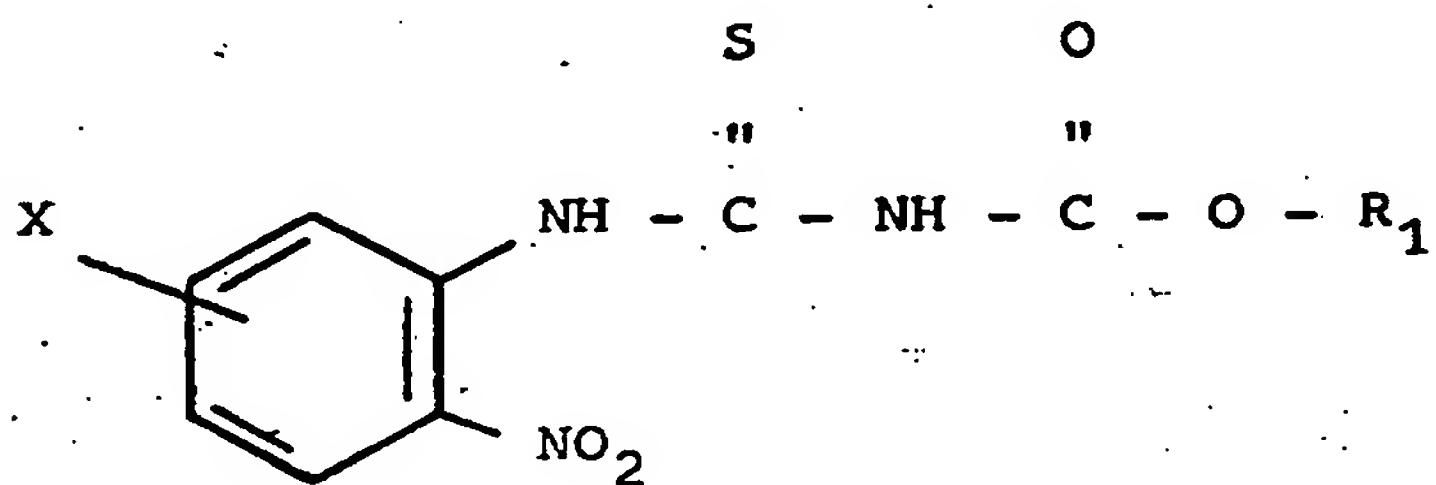
- 3 -

909882/1754



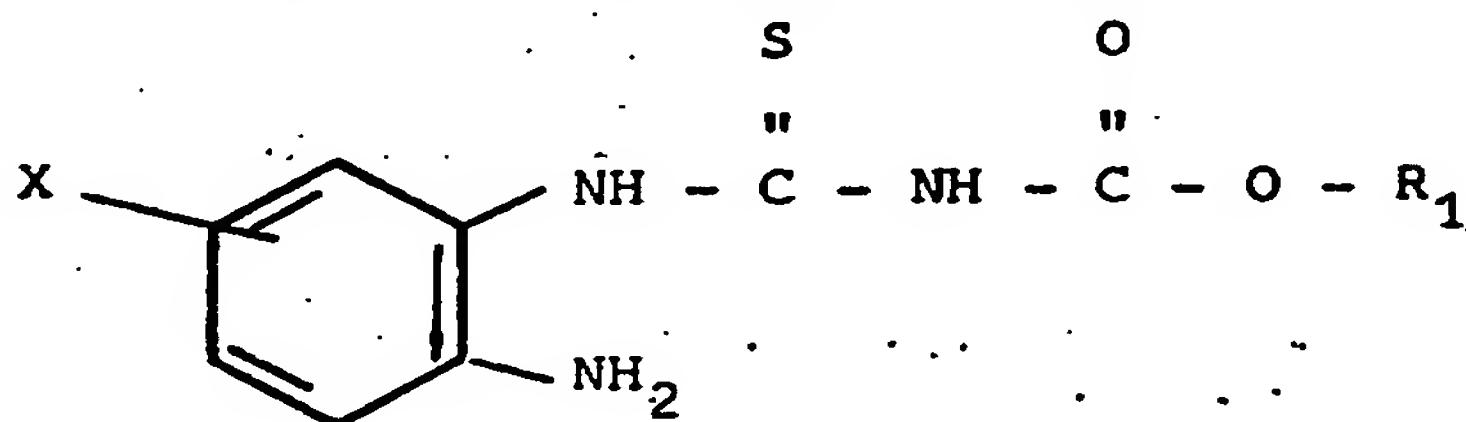
mit einer anorganischen oder organischen Säure umgesetzt.

4) Verfahren zur Herstellung der Thioureidobenzole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel:



mit Eisenpulver und Wasser reduziert.

5) Verfahren zur Herstellung der Thioureidobenzole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel:



1930540

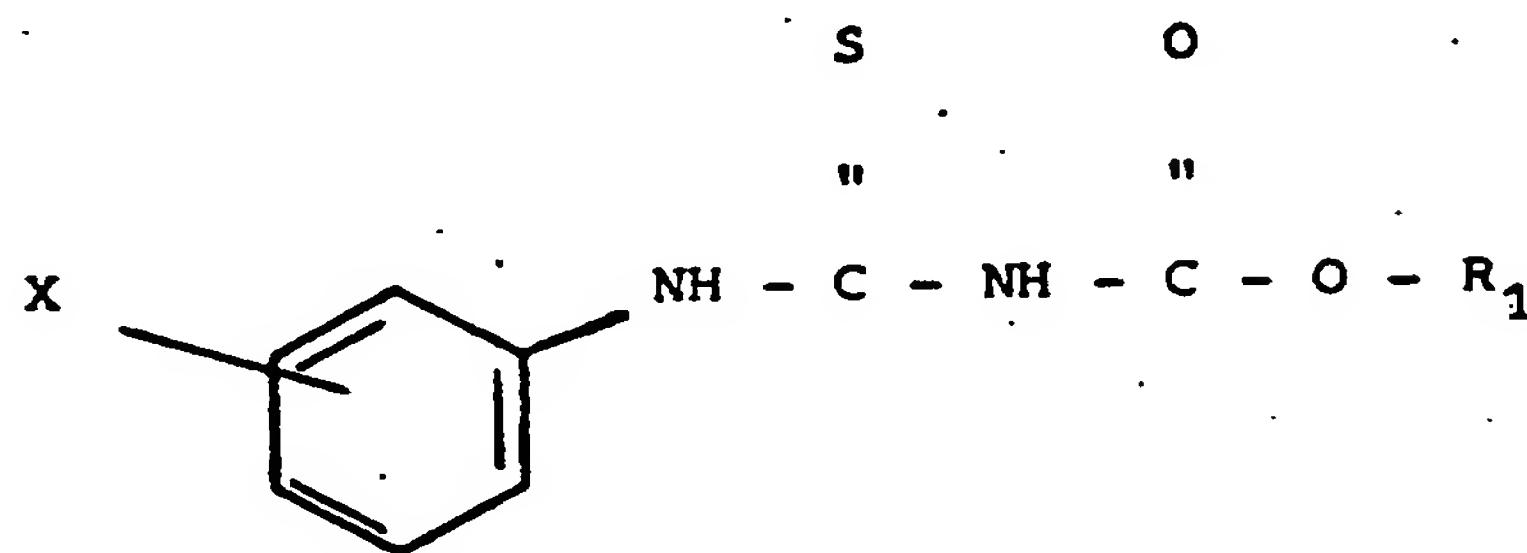
47

1A-36 476

- 4 -

mit  $R_3OH$  oder  $R_3Cl$  umsetzt.

6) Verfahren zur Herstellung der Thioureidobenzole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel:



mit Isocyanat oder Isothiocyanat umsetzt.

7) Verwendung der Thioureidobenzole nach Anspruch 1 als Wirkstoffe in Fungiciden und Acariciden (Mitteln zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten und Milben bei Pflanzen).

909882/1754